

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-318614

(43)Date of publication of application : 12.12.1997

(51)Int.Cl.

G01N 31/00

G01N 21/78

G01N 31/22

(21)Application number : 08-161018

(71)Applicant : RIKEN KEIKI CO LTD

(22)Date of filing : 31.05.1996

(72)Inventor : NAKANO NOBUO  
YAMAMOTO AKIHIRO

## (54) OZONE DETECTING PAPER

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To detect ozone of low concentration based on coloring reaction by preventing coloring caused by nitrogen dioxide in an atmosphere.

SOLUTION: Starch, fertilizer potassium, a moisture holding material, antiseptic and buffer solution are carried by a porous material having mixed silica gel, the decomposition of the fertilizer potassium caused by nitrogen dioxide or oxide in an atmosphere is prevented by the buffer solution, the deformation of the starch is prevented by the antiseptic and thus ozone of low concentration is detected as coloring reaction with high selectivity and sensitivity.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 17.02.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3257622

[Date of registration] 07.12.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

特許第3257622号  
(P3257622)

(45) 発行日 平成14年2月18日 (2002. 2. 18)

(24) 登録日 平成13年12月7日 (2001. 12. 7)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup> 識別記号  
G 0 1 N 31/00  
21/78  
31/22 1 2 1

F I  
G 0 1 N 31/00 L  
21/78 A  
31/22 1 2 1 C

請求項の数 3 (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平8-161018  
(22) 出願日 平成8年5月31日 (1996. 5. 31)  
(65) 公開番号 特開平9-318614  
(43) 公開日 平成9年12月12日 (1997. 12. 12)  
審査請求日 平成12年2月17日 (2000. 2. 17)

(73) 特許権者 000250421  
理研計器株式会社  
東京都板橋区小豆沢2丁目7番6号  
(72) 発明者 中野 信夫  
東京都板橋区小豆沢2丁目7番6号 理  
研計器株式会社内  
(72) 発明者 山本 明弘  
東京都板橋区小豆沢2丁目7番6号 理  
研計器株式会社内  
(74) 代理人 100087974  
弁理士 木村 勝彦 (外1名)

審査官 加々美 一恵

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 オゾン検知紙

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 シリカゲルを混和した多孔質材からなるシート状担体に、でんぷん、沃化カリウム、保湿材、防

腐剤、及び緩衝溶液を担持させてなるオゾン検知紙。  
【請求項2】 前記保湿材がグリセリンであり、さらに

緩衝溶液が炭酸水素ナトリウムである請求項1に記載のオゾン検知紙。  
【請求項3】 前記でんぷんが1平方メートル当たり0.02乃至2グラム、沃化カリウムが1平方メートル

当たり0.02乃至2グラム、グリセリンが1平方メー

トル当たり4乃至28グラム、及びp-ヒドロキシ安息

香酸メチルが1平方メートル当たり0.05乃至0.5

グラムである請求項2に記載のオゾン検知紙。

【発明の詳細な説明】

【0001】

2

【発明が属する技術の分野】 本発明は、大気などの気体中に存在するオゾンを呈色反応により検出するオゾン検知紙に関する。

【0002】

【従来の技術】 大気中に存在するオゾンの測定には、濾紙にヨウ素を含浸させたヨウ素紙によりオゾンを検出することも古くから行われているものの、検出精度や感度が低いため、微量なオゾンの検出には全く利用されていない。

【0003】 このため、実用的なレベルでは、オゾンに感度を示す電気化学的センサーや、中性の沃化カリウムの溶液に被測定ガスをバブリングさせてオゾンによる沃化カリウムの分解に伴って生じるヨウ素の呈色反応などを利用して測定されている。前者の方法は、センサーの取り扱いが簡単であるものの、検出限界が低いため、微

量なオゾンを検出することができないという問題を抱えている。

【0004】これに対して、バブリング時間を延長して積分効果により濃度が極めて低いオゾンを選定できるものの、液体を扱う関係上、連続測定を行なおうとすると、装置が複雑化したり、大型化するという問題の他に、大気中に存在する二酸化窒素が沃化カリウムと反応して検出対象であるオゾンと同様の呈色反応を生じさせるという問題がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明はこのような問題に鑑みてなされたものであって、その目的とするところは大気中の二酸化窒素に対する感度が極めて低く、かつ積分効果により極めて低い濃度のオゾンを検出することができるオゾン検出紙を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】このような問題を解消するために本発明においては、シリカゲルを混和した多孔質材からなるシート状担体に、でんぶん、沃化カリウム、保湿材、防腐剤、及び緩衝溶液を担持させ、大気中に含まれる窒素酸化物や酸化物による沃化カリウムの分解を緩衝溶液により防止し、防腐剤によりでんぶんの変質を防止して、低い濃度のオゾンが高い選択性と感度で呈色反応として検知する。

【0007】

【発明の実施の態様】0.3グラムの沃化カリウムと、防腐剤としてのp-ヒドロキシ安息香酸メチル0.2グラムとを40ミリリットルのメタノールに溶解する。ついで、このメタノール液にグリセリンを10ミリリットルと、水を20ミリリットルと、水酸化ナトリウム0.21mg及び炭酸水素ナトリウム(NaHCO<sub>3</sub>)90.8mgを純水100ミリリットルに溶解した緩衝溶液を20ミリリットルとを添加して十分に混合溶解させ、最後に濃度8w/v%のでんぶん液を10ミリリットル添加して調製した発色液を準備する。セルロースと反応触媒、たとえばシリカゲルとを混合してシート状に濾かれた濾紙等のシート状担体にこの発色液を含浸させて、ローラにより余分な発色液を除外した後、40°C程度の温度で溶媒を揮散させる。

【0008】これにより、シート状担体1平方メートル当たり、でんぶんが0.74グラム、沃化カリウムが0.28グラム、p-ヒドロキシ安息香酸メチルが1平方メートル当たり0.18グラム、グリセリンが17グラム、及び緩衝溶液液が展開された検知紙が出来上がる。

【0009】図1は、上述したガス検知紙に適した測定装置の一実施例を示すものであって、図中符号1は、ガス検知テープ2の搬送経路に対向させて配置されたガス吸引部で、ガス検知テープ2に対向する面には直径1センチメートル程度の通孔3が穿設されており、パイプ4

を介して図示しない吸引ポンプからの負圧が作用している。

【0010】5は、測定ヘッドで、ガス吸引部1の通孔3に対向するガス検知テープ2の他面側に配置されており、ガス吸引部1の通孔3に対向する位置に通孔6を設けた遮光容器として構成されている。ヘッド5の内部にはピーク波長555nmの発光ダイオード7と波長560nmに最大感度を有するpin型フォトダイオード8とがガス検知テープ2上に形成される反応痕の光学的濃度を検出できる関係となるように配置されている。

【0011】上述したオゾン検知紙をテープ状に裁断して検知テープ2に調製してリール10、11にセットする。サンプリング流量を所定の流量、例えば400ミリリットル/分に設定し、またサンプリング時間を30秒に設定してパイプ4に図示しないポンプからの吸引圧を作用させると、パイプ9を介して測定ヘッド部5に被検ガスが吸込まれる。

【0012】被検ガスは、通孔6から検知テープ2を経由して通孔3から外部に排出される。被検ガスに含まれているオゾンは、検出用テープ2を通過する過程でテープ2上のグリセリンが保持している水分に取り込まれ、その濃度に応じて検知テープ2の沃化カリウムをヨウ素とカリウムに分解する。ヨウ素はでんぶんに取り込まれてオゾンの濃度に対応した色濃度で反応痕を生じさせる。

【0013】このようにしてサンプリング時間30秒が経過した時点で、被検ガスの吸引を停止して反応痕の光学的濃度の検出が行なわれる。発光ダイオード7からの光は、ガス検知テープ2表面に形成された反応痕の光学的濃度に応じて吸収を受けるので、測定開始前の光学的濃度、つまりテープのバックグラウンドの光学的濃度と反応痕の光学的濃度の差が測定値として出力される。1サンプリング分の測定が終了した時点で、巻取りリール11を駆動して検知テープ2の未使用領域をヘッド5に移動させて次の測定に備える。

【0014】検知テープを上記測定装置にセットして、濃度0.025ppm(図2中、●印)、0.05ppm(図2中、■印)、0.1ppm(図2中、▲印)、0.2ppm(図2中、○印)、及び0.3ppm(図2中、□印)のオゾンを含む空気を試験ガスに用い、サンプリング時間と応答値との関係を調べたところ、図2に示したように0.2ppm(図中、○印)、及び0.3ppm(図中、□印)などの濃度の高いオゾンに対しては、サンプリング時間が長くなると、若干飽和する傾向にあるが、0.025ppm(図中、●印)、0.05ppm(図中、■印)、0.1ppm(図中、▲印)などの低濃度のオゾンに対しては、応答値がサンプリング時間とともに直線的に上昇した。

【0015】また、積分効果を検証するため、オゾンの濃度を0.025ppmから0.35ppmの範囲で変

化させながら、サンプリング時間30秒(図中、●印)、60秒(図3中、■印)、90秒(図3中、▲印)での応答値を調査したところ、図3に示したように0.025ppm乃至0.2ppmのオゾンに対しては応答値がサンプリング時間にはほぼ比例した。

【0016】これらのことから、低濃度のオゾンに対しては、サンプリング時間を長めに設定して積分効果を積極的に利用することにより、確実に検出できることが判明した。

【0017】つぎに、前述の検知紙を使用して、サンプリング時間を60秒として、メタノール、メタノール、イソプロピルアルコール、アセトン等の有機溶媒の常温飽和ガスを測定したところ、応答値はゼロであった。

【0018】また、硫化水素(濃度30ppm)、アンモニア(濃度40ppm)、水素(濃度100%)、一酸化炭素(濃度5%)、二酸化硫黄(濃度50ppm)、塩化水素(濃度5ppm)を同様に測定したところ、応答値はやはりゼロであった。

【0019】さらに、中性沃化カリウム法では反応が生じてオゾン検出の際に干渉を起こす二酸化窒素(濃度10ppm)を測定したところ、オゾン濃度換算で1/200程度の0.05ppmの応答を示した。

【0020】これらのことから、本発明のオゾン検知紙は、大気中のオゾンの高い選択性と、高い感度とで検出できることが確認された。

【0021】ところで、検出試薬の1つを構成するでんぶんを保湿剤であるグリセリンとともに担持させる関係上、でんぶんが腐敗を受けて変質する虞が有る。

【0022】すなわち、シート状担体1平方メートル当たり、でんぶんを0.5グラム、沃化カリウムを0.2グラム、及びグリセリンを17グラムを展開し、防腐剤であるp-ヒドロキシ安息香酸メチルを混入しない検知紙を製作し、これを温度40°C、相対湿度100%の環境に放置し、放置時間に対するオゾンの応答値を調査したところ、7日後には検出感度が検知紙製作当初の応答値よりも40%低下した。

【0023】これに対して、p-ヒドロキシ安息香酸メチルを1平方メートル当たり0.18グラム含む本発明の検知紙は、その応答値が7日後でも10%程度しか低下しなかった。この加速試験の結果から本発明のオゾン検知紙は、実際の使用環境ではでんぶんの腐敗に起因する感度低下をほとんど来さないことが容易に推定できた。

【0024】また、本発明の検知紙は、水酸化ナトリウムと炭酸水素ナトリウムからなる緩衝溶液を含有していてアルカリ性(pH11程度)に保たれているため、空気中の酸素による沃化カリウムの沃素とカリウムへの分解が阻止される。これにより大気に長時間晒されても沃素とでんぶんの呈色反応に起因する地膚の変色や、感度低下が防止される。

【0025】これを確認するため、上述した測定装置を用い、検知紙と反応を生じない標準エアを被測定ガスとして応答値の変化を測定したところ、図4の曲線(I)に示すように時間経過に関わりなく応答値の上昇は見られなかった。

【0026】一方、でんぶんが0.5グラム、沃化カリウムが0.2グラム、p-ヒドロキシ安息香酸メチルが1平方メートル当たり0.18グラム、グリセリンが17グラム展開され、緩衝溶液を含まない検知紙を製作して、同様な試験を行なったところ、図4の曲線(II)に示すように沃化カリウムが空気中の酸素に分解されて応答値が時間の経過とともに上昇した。

【0027】次に、最適な成分比を調査するため、沃化カリウム、でんぶん、グリセリン、緩衝溶液の濃度を変えた検知紙を製作し、それぞれの検知紙について0.2ppmのオゾンサンプリング時間60秒で測定し、応答値が高くなる濃度や、また応答値変動が少なくなる濃度を求めた。

【0028】(1)沃化カリウムについて

20 発色液中の濃度でp-ヒドロキシ安息香酸メチル0.2w/v%、グリセリン10v/v%、緩衝溶液20v/v%、でんぶん0.8w/v%からなる溶液の沃化カリウムの濃度を0.1乃至1w/v%まで変化させて検知紙を製作したところ、図5に示したように、沃化カリウムの濃度とともに応答値は上昇するものの、3w/v%以上からは応答値の上昇率が低下した。

【0029】また、沃化カリウムの濃度が高くなると、沃化カリウム自体の色濃度が高くなり、バックグラウンド値に上昇を招く。これらのことから、発色液レベルで3w/v%(濃度検知紙上で、1平方メートル当たり0.2グラム)が実用的な濃度であることが判明した。

【0030】(2)でんぶんについて

発色液中の濃度で沃化カリウム3w/v%、p-ヒドロキシ安息香酸メチル0.2w/v%、グリセリン10v/v%、緩衝溶液20v/v%、でんぶん0.8w/v%からなる溶液のでんぶんの濃度を0.1w/v%乃至2w%まで変化させて検知紙を製作したところ、図6に示したようにでんぶんの濃度が高くなるとともに応答値は上昇するものの、0.4w/v%以上からは応答値の上昇が低下した。このことから、通気性の確保との関係で、でんぶんの濃度は、発色液レベルで0.8w/v%、担体上で1平方メートル当たり0.7グラム程度が最適な濃度であることが判明した。

【0031】(3)グリセリンについて

50 発色液中の濃度で沃化カリウム0.3w/v%、でんぶん0.8w/v%、p-ヒドロキシ安息香酸メチル0.2w%、緩衝溶液20v/v%からなる溶液のグリセリンの濃度を0乃至20v/v%まで変化させて検知紙を製作したところ、図7に示したように、濃度の上昇とともに応答値も上昇し、発色液レベルで10v/v%(濃

度検知紙上で、1平方メートル当たり17グラム)の場合に最高値を示し、以後濃度が高くなるほど低下した。

【0032】グリセリンの濃度が10v/v%を超えると応答値が低下するのは、余剰となって遊離したグリセリンがヨウ素を取り込んでしまい、でんぶんと沃素との反応を阻害することによるものと考えられる。

【0033】(4)緩衝溶液について

発色液中の濃度で沃化カリウム3w/v%、でんぶん0.8w/v%、p-ヒドロキシ安息香酸メチル0.2w/v%、及びグリセリン10v/v%の溶液中における緩衝溶液(水酸化ナトリウム0.21mg、炭酸水素ナトリウム90.8mgを純水100ミリリットルに溶解したもの)の添加量を0乃至40v/v%まで変化させて検知紙を製作したところ、図8に示したように、30v/v%以上となった時点で若干感度の低下が見られた。

【0034】もとより、緩衝溶液は感度を支配するものではないが、大気中の酸素による沃化カリウムの分解を阻止するために、応答値に低下を招かない最大濃度とするのが望ましい。

【0035】なお、上述の実施例においては保湿剤としてグリセリンを使用しているが、エチレングリコール等、多価アルコールなどの沃化カリウムを分解させない吸湿剤を使用しても同様の作用を奏する。

【0036】また、上述の実施例では防腐剤としてp-ヒドロキシ安息香酸メチルを使用しているが、沃化カリウムの分解を招かず、かつメタノールやエタノールの水溶液に溶解する安息香酸、安息香酸ナトリウム、サリチル酸、サリチル酸ナトリウム等の有機酸類や、パラオキシ安息香酸エチル、パラ安息香酸ブチル等のパラベン類等の防腐剤が使用できる。

\*【0037】さらに上述の実施例においては、被検ガスを強制的に通過させることにより検出する場合について説明したが、短冊状に切断してバッジ等に形成して着衣に着けたり、また環境中に放置して測定できることは明らかである。

【0038】

【発明の効果】以上、説明したように本発明においては、シリカゲルを混和した多孔質材からなるシート状担体に、でんぶん、沃化カリウム、保湿材、防腐剤、及び緩衝溶液を担持させたので、大気中に含まれる窒素酸化物や酸化物による沃化カリウムの分解を防止して、低い濃度のオゾンの高い選択性をもって測定することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のガス検知紙をテープに裁断してサンプリングにより測定するに適した測定装置の一例を示す図である。

【図2】本発明のオゾン検知紙のサンプリング時間と応答値との関係を示す線図である。

20 【図3】本発明のオゾン検知紙の検量線を示す線図である。

【図4】本発明のオゾン検知紙に含有されている緩衝溶液の効果を示す線図である。

【図5】沃化カリウム濃度と検出感度との関係を示す線図である。

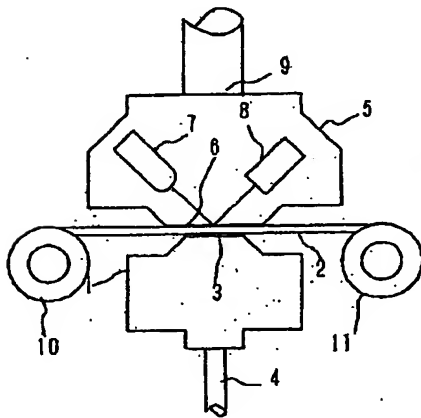
【図6】でんぶんの濃度と検出感度との関係を示す線図である。

【図7】保湿剤の濃度と検出感度との関係を示す線図である。

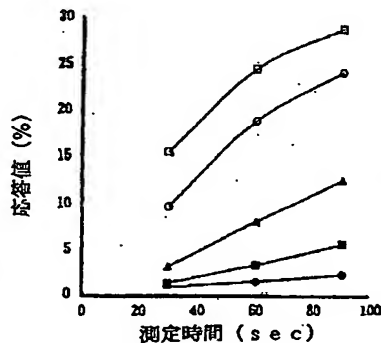
30 【図8】緩衝溶液の濃度と検出感度との関係を示す線図である。

\*

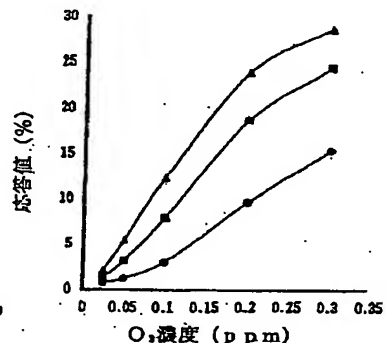
【図1】



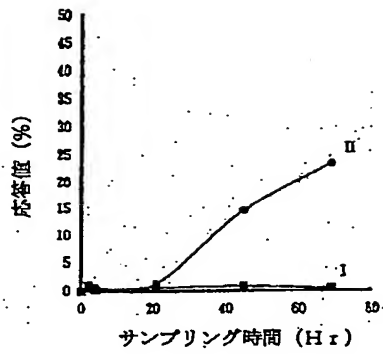
【図2】



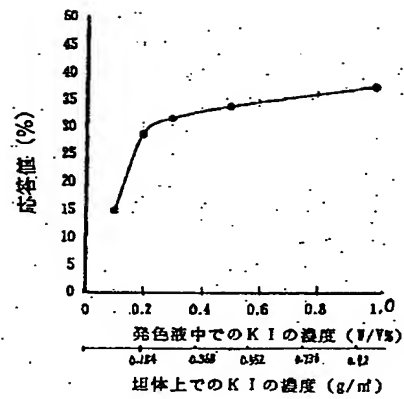
【図3】



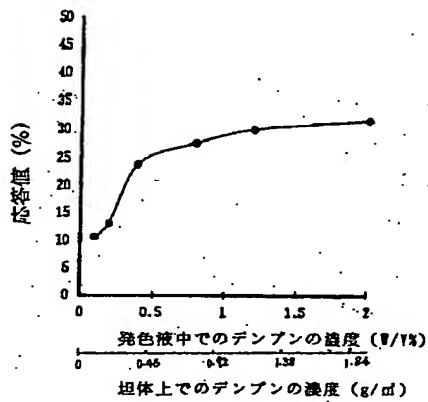
【図4】



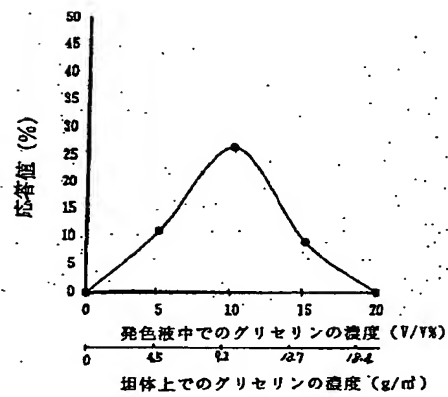
【図5】



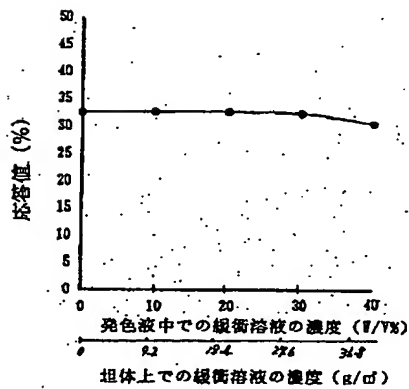
【図6】



【図7】



【図8】



## フロントページの続き

(56)参考文献 特開 平7-72137 (JP, A)  
特開 平7-49342 (JP, A)  
特開 平2-208561 (JP, A)  
特開 平7-12733 (JP, A)  
特開 昭50-34288 (JP, A)  
実開 昭50-75386 (JP, U)

(58)調査した分野(Int.Cl.<sup>7</sup>, DB名)

G01N 31/00 - 31/22

G01N 21/75 - 21/83

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record.**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**